

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044766

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

(51)Int.CI.
C08L 51/06
A01G 9/14
A01G 13/02
C08J 5/18
C08K 5/00
C08L 23/00
// C08F255/00

(21)Application number : 10-218750

(71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 03.08.1998

(72)Inventor : UCHIDA HITOSHI

YAMADA TSUNEHISA
SUGIURA MOTOYUKI

(54) ANTIFOGGING RESIN COMPOSITION AND ANTIFOGGING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antifogging resin composition excellent in initial antifogging property and antifogging persistence, good in transparency and free from stickiness, and an antifogging film formed from the same, an agricultural antifogging film in particular.

SOLUTION: This antifogging resin composition comprises a copolymer (III) comprising an olefinic resin segment (I) and a vinylic (co)polymer segment (II) obtained by (co)polymerizing at least one monomer selected from the group consisting of acrylic acid, methacrylic acid, alkyl acrylates and alkyl methacrylates, and a surfactant. The antifogging film is obtained by forming the antifogging resin composition into a film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2000-44766

(P2000-44766A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51)Int.C1.7

C08L 51/06

A01G 9/14

13/02

C08J 5/18

識別記号

F I

テ-マコ-ト(参考)

C08L 51/06

2B024

A01G 9/14

S 2B029

13/02

B 4F071

C08J 5/18

C E R 4J002

C08K 5/00

C08K 5/00

4J026

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-218750

(71)出願人 000004341

日本油脂株式会社

東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号

(22)出願日 平成10年8月3日(1998.8.3)

(72)発明者 内田 均

愛知県知多郡武豊町六貫山2-34

(72)発明者 山田 優久

愛知県東海市加木屋町東大堀18-2

(72)発明者 杉浦 基之

愛知県安城市箕輪町正福田102

最終頁に続く

(54)【発明の名称】防曇性樹脂組成物及び防曇フィルム

(57)【要約】

【課題】 初期防曇性と防曇持続性に優れており、透明性が良好で、かつペタツキのない防曇性樹脂組成物、及びそれを成形した防曇フィルム、特に農業用防曇フィルムを提供する。

【解決手段】 オレフィン系樹脂セグメント(I)と、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルからなる群から選択される少なくとも1種を(共)重合したビニル系

(共)重合体セグメント(II)とかなる共重合体(II I)、及び界面活性剤を含む防曇性樹脂組成物。またこの防曇性樹脂組成物をフィルム状に成形してなる防曇フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン系樹脂セグメント(I)と、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルからなる群から選択される少なくとも1種を(共)重合したビニル系(共)重合体セグメント(II)とかなる共重合体(II I)、及び界面活性剤を含む防曇性樹脂組成物。

【請求項2】 さらにオレフィン系樹脂を含んでなる請求項1に記載の防曇性樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の防曇性樹脂組成物をフィルム状に成形してなる防曇フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、初期防曇性と防曇持続性に優れており、透明性が良好で、かつベタツキのない防曇性樹脂組成物、及びそれを成形した防曇フィルム、特に農業用防曇フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フィルム状に成形した合成樹脂は、耐候性、保湿性、強度等の面で優れているので包装用や農業用のフィルムとして多量に使用されている。例えば、ポリ塩化ビニル(以下、PVCと略記する。)、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体のフィルム、及びオレフィン系樹脂を主体としたフィルムが、ハウス栽培等に使用されている。なかでも光線透過率、強韌性、作業性、経済性等の面からPVCのフィルムが最も多く使用されている。例えば特開平5-310972号公報には、PVCフィルムの表面に、界面活性剤を含有するアクリル系ブロック共重合体を塗布して硬化させた防曇フィルムが開示されている。しかし、最近、PVCのフィルムは焼却廃棄時に有毒ガスを発生するとの問題が起きており、その代替品が望まれている。一方、オレフィン系樹脂を主体としたフィルムは、焼却しても有毒ガスの発生がなく、安価であること等から、近年盛んに利用されるようになってきている。

【0003】 ところが、オレフィン系樹脂のフィルムは表面が疎水性であるため、ハウスに展張したときハウス内部に発生した水蒸気がフィルム内側の表面に水滴となって結露する。このため太陽光の反射、遮断が起こり、植物栽培の効率的な育成が損なわれる不利がある。しかしこれらの問題点はフィルム表面に防曇性を付与することにより改善されてきた。

【0004】 例えば、フィルム表面に防曇性を付与する方法としては、界面活性剤等の表面活性物質(以下、防曇剤と略記する。)をフィルム表面に塗布する方法(特公平6-24798号公報)、合成樹脂に防曇剤を配合しフィルムとする方法(特公平5-83208号公報、特公昭38-3572号公報、特公平5-79107号公報等)、極性基を有する親水性合成樹脂をそのままフィルムとする方法等が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、防曇剤を塗布する方法は初期防曇性の効果が優れ、また安価な方法であるが、フィルム上に凝縮した水により防曇剤が流去されると、その部分は防曇性が回復せず、持続性がない。また親水性合成樹脂を用いる方法は、そのものが高価なため経済性が悪い。それに対して、オレフィン系樹脂に防曇剤を配合しフィルムとする方法が初期防曇性、防曇持続性及び経済性に優れている。しかし、従来使用されてきた非極性のオレフィン系樹脂は防曇剤との相溶性が悪いため、フィルムの白化や透明性の低下が生じていた。さらに表面にベタツキが発生し、作業性が著しく低下することが多く、また極端な場合、一昼夜程度でブリードアウト(しみ出し)が起こる。このように、未だ満足すべき防曇フィルムが得られていないのが現状である。本発明の目的は上記従来の問題に着目してなされたものであって、初期防曇性と防曇持続性に優れており、透明性が良好で、かつベタツキのない防曇性樹脂組成物、及びそれを成形した防曇フィルム、特に農業用防曇フィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するためには、第1の発明は、オレフィン系樹脂セグメント(I)と、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルからなる群から選択される少なくとも1種を(共)重合したビニル系(共)重合体セグメント(II)とかなる共重合体(II I)、及び界面活性剤を含む防曇性樹脂組成物である。

また、第2の発明は、さらにオレフィン系樹脂を含んでなる第1の発明の防曇性樹脂組成物である。さらに、第3の発明は、第1の発明又は第2の発明の防曇性樹脂組成物をフィルム状に成形してなる防曇フィルムである。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下に、本発明について詳細に説明する。共重合体(III)は、オレフィン系樹脂セグメント(I)と特定のビニル系(共)重合体セグメント(II I)とが化学的に結合したものである。化学結合としては、グラフト結合、ブロック結合や架橋型結合があるが、経済性、合成の容易さ等の点から、グラフト結合が最も望ましい。本発明における共重合体(III)を構成するオレフィン系樹脂セグメント(I)は、 α -オレフィン系単量体の(共)重合体、又は α -オレフィン系単量体及び極性ビニル系単量体の混合単量体から形成される共重合体である。前記 α -オレフィン系単量体の(共)重合体の具体例としては、ポリエチレン、ポリブロピレンやエチレン-ブロピレン共重合体等が挙げられる。

【0008】 また前記極性ビニル系単量体としては、 α -オレフィン系単量体と共に重合可能なビニル基を持つ単量体である。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、

フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン2,3ジカルボン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸及びその金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジル等の不飽和グリシジル基单量体等が挙げられる。

【0009】 α -オレフィン系单量体及び極性ビニル单量体の混合单量体から形成される共重合体において、 α -オレフィン系单量体と極性ビニル系单量体との比率は特に制限はないが、極性ビニル系单量体が80重量%以下が好ましい。極性ビニル系单量体部分が80重量%を越えると、界面活性剤との相互作用が強くなり、防曇性能の初期性能及び持続性の両面で悪影響がでることがある。

【0010】 α -オレフィン系单量体及び極性ビニル系单量体の混合单量体から形成される共重合体の具体例として、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体又はそのケン化物等が挙げられる。これらの共重合体は、2種以上組み合わせて使用することもできる。また、 α -オレフィン系单量体の(共)重合体と組み合わせることもできる。

【0011】これらの中でオレフィン系樹脂セグメント(I)として好ましいものは、具体的にはポリエチレン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体又はそのケン化物等が挙げられる。透明性及び経済性等からポリエチレンないし酢酸ビニル含量が40重量%以下のエチレン-酢酸ビニル共重合体(以下、EVAと略記する。)がさらに好ましく、酢酸ビニル含量が15重量%以下のEVAが最も好ましい。

【0012】本発明に用いられる共重合体(III)を構成するビニル系(共)重合体セグメント(II)として

は、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸アルキルエステル、メタアクリル酸アルキルエステルからなる群より選択される少なくとも1種を(共)重合したものである。具体的には、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸プロピル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル等があり、また(メタ)アクリル酸と炭素数1~18のアルキルアルコールとのエステルを(共)重合したもの等が挙げられる。

10 【0013】また、前記ビニル系(共)重合体セグメント(II)は、前記必須の单量体とさらにそれと共に重合可能な单量体とを共重合させたものでも良い。必須の单量体と共重合可能な单量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸エチレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸プロピレングリコールエステル等の(メタ)アクリル酸と炭素数2~10の脂肪族ジオールとのエステル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸ポリ-1,3-プロピレングリコールエステル、(メタ)アクリル酸ポリテトラメチレングリコールエステル等の(メタ)アクリル酸と分子量80~6000の長鎖グリコールとのエステル、(メタ)アクリル酸とメトキシポリエチレングリコールとのエステル、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン等の核置換スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン等の α -置換スチレン、スチレン等の芳香族ビニル单量体、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の不飽和エポキシ化合物、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、マレイミド等が挙げられる。これらは2種類以上組み合わせて用いることができる。

【0014】これらの中でも特に、メタクリル酸アルキルエステルと、メタクリル酸と長鎖グリコールとのエステルとから形成された共重合体は界面活性剤との相互作用が良好なため望ましい。さらに、メタクリル酸メチルとメタクリル酸ポリエチレングリコールエステルとから形成された共重合体が、透明性等に優れているため、最も好ましい。

【0015】前記(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸アルキルエステルの配合量の総計は、任意の割合でよいが、ビニル系(共)重合体セグメント(II)において通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上である。10重量%未満の場合、界面活性剤との相互作用が弱くなり、防曇性能の持続性が悪くなることがある。

【0016】本発明に用いられる共重合体(III)は、通常樹脂組成物を構成するオレフィン系樹脂セグメント(I)又はビニル系(共)重合体セグメント(II)の何れかのマトリックス中に、他方の構成セグメントであるビニル系(共)重合体セグメント(II)又はオレフィン

系樹脂セグメント(I)の何れかが微細な粒子として分散しているものをいう。通常、この分散粒子は球状に均一に分散しているが、その形状はそれに限定されず、粒状、橢円形状などであってもよい。分散している重合体の粒子径は好ましくは0.001~10μm、さらに好ましくは0.01~5μmである。粒子径が0.001μm未満の場合、防曇性能が低下する傾向にあり。一方10μmを越える場合、オレフィン系樹脂にブレンドしたときの分散性が悪く、たとえばフィルムに成形したときに透明性が悪化するため好ましくない。

【0017】前記共重合体(III)は、オレフィン系樹脂セグメント(I)が通常5~98重量%、好ましくは20~90重量%であり、一方のビニル系(共)重合体セグメント(II)が通常95~2重量%、好ましくは80~10重量%である。オレフィン系樹脂セグメント(I)が98重量%を越えると、界面活性剤との相互作用が少なくなり、防曇性能の持続性が不十分になる傾向にある。一方、オレフィン系樹脂セグメント(I)が5重量%未満の場合、界面活性剤との相互作用が強くなり、初期防曇性能及び持続性の面で悪影響がでる傾向にある。

【0018】また前記共重合体(III)は、オレフィン系樹脂やビニル系(共)重合体を含んでいてもよい。共重合体(III)中に占めるその割合は、99重量%以下が好ましい。99重量%を越えると、溶融混練後の成形物の透明性が悪化したり、フィルム化するのに不具合を生じるおそれがある。

【0019】次に本発明において使用される共重合体(III)の製造法について説明する。その製造方法は、一般に良く知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等のグラフト化法によつても製造可能であるが、最も好ましいのは、以下に示す方法によるものである。その製造方法を具体的に詳述する。

*

*【0020】すなわち、オレフィン系樹脂100重量部を水に懸濁せしめ、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸アルキルエステルからなる群から選択される少なくとも1種以上を含むビニル単量体の混合物の合計5~400重量部に、ラジカル共重合性有機過酸化物の1種または2種以上をビニル単量体の混合物の合計100重量部に対して0.1~10重量部と、10時間の半減期を得るために分解温度が40~90℃であるラジカル重合開始剤を、ビニル単量体の混合物及びラジカル共重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01

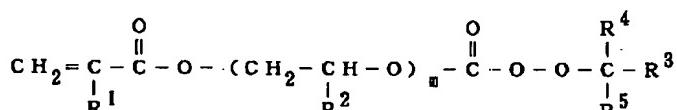
~5重量部となるように溶解させた溶液を加え、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で加熱し、ビニル単量体、ラジカル共重合性有機過酸化物およびラジカル重合開始剤をオレフィン系樹脂に含浸させる。次に、この水性懸濁液の温度を上昇させ、ビニル単量体とラジカル共重合性有機過酸化物とをオレフィン系樹脂中で共重合させてグラフト化前駆体を得る。このグラフト化前駆体を100~350℃の溶融下、混練することにより、本発明の共重合体(III)を得ることができる。

【0021】なお、グラフト化前駆体を1種以上のオレフィン系樹脂と混合し150~350℃で溶融混練しても共重合体(III)を得ることができる。さらに、グラフト化前駆体、オレフィン系樹脂及びビニル系(共)重合体の混合物を100~300℃の溶融下に混練しても共重合体(III)を得ることができる。これらうち最も好ましいのはグラフト化前駆体の単独を100~350℃で溶融混練して得られた共重合体(III)である。前記ラジカル共重合性有機過酸化物とは、下記一般式

30 (1) で表される化合物、

【0022】

【化1】



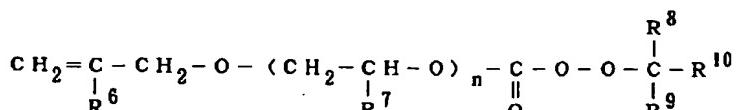
... (1)

【0023】(式中、R¹は水素原子又は炭素数1~2のアルキル基、R²は水素原子又はメチル基、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数1~4のアルキル基、R⁵は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、又は炭素数3~12のシクロアルキル基を示す。)※mは1又は2である。)

40 又は、下記一般式(2)で表される化合物である。

【0024】

【化2】



... (2)

【0025】(式中、R⁶は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基、R⁷は水素原子又はメチル基、R⁸及びR⁹はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基、R¹⁰は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基又は炭素数3～12のシクロアルキル基を示す。nは0、1又は2である。)

【0026】具体的に好ましい例として、t-ブチルペルオキシアクリロイロキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート、t-ブチルペルオキシアリルカーボネート、t-ブチルペルオキシメタリルカーボネートが挙げられる。

【0027】本発明の防曇性樹脂組成物は、共重合体(III)及び界面活性剤、又は共重合体(III)、界面活性剤及びオレフィン系樹脂で構成されている。界面活性剤の混合方法は、共重合体(III)に界面活性剤を溶融混練するか、オレフィン系樹脂と共に重合体(III)を溶融混練する際に同時に添加してもよいし、予め界面活性剤を含有させた合成樹脂フィルムと積層して使用してもよい。

【0028】前記共重合体(III)の代わりにグラフト化前駆体でもよい。なぜなら溶融混練することによってグラフト化前駆体は、オレフィン系樹脂セグメント

(I)とビニル系(共)重合体セグメント(II)とが化学的に結合した共重合体(III)となるからである。また前記オレフィン系樹脂としては、オレフィン系樹脂セグメント(I)に使用することができる(共)重合体の全ての種類が使用できる。そしてオレフィン系樹脂セグメント(I)とオレフィン系樹脂とは、同種類が好ましいが、異なっていても使用できる。

【0029】本発明において使用する界面活性剤としては、例えば、ソルビタンモノミリストート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノベヘネート又はそれらの0.1～5モルのアルキレンオキサイド付加物等のソルビタン系界面活性剤、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジパルミテート、グリセリンジステアレート、ジグリセリンモノパルミテート・モノステアレート、トリグリセリンモノステアレート、トリグリセリンジステアレート、トリグリセリントリステアレート又はそれらの0.1～5モルのアルキレンオキサイド付加物等のグリセリン系界面活性剤、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノパルミテート等のポリエチレングリコール系界面活性剤、トリメチロールプロパンモノステアレート等のトリメチロールプロパン系界面活性剤、ペンタエリスリトールモノパルミテート等のペンタエリスリトール系界面活性剤、アルキルフェノールのアルキレンオキサイド付加物、ソルビタン／アルキレングリコールの縮合物と脂肪酸とのエステル等が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。特に本

10

20

30

40

50

発明に有利な界面活性剤としては、耐熱性、ブリード性等から、ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリグリセリンステアリン酸エステル等のソルビタン系又はグリセリン系界面活性剤が挙げられる。

【0030】界面活性剤の配合量は、溶融混練後における共重合体(III)ないし、オレフィン系樹脂と共に重合体(III)とからなる組成物の総量100重量部に対して通常0.1～8重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲である。0.1重量部未満では防曇性の発現が十分ではなく、8重量部を越えると、ブリードアウトしやすくなり、フィルムの透明性の低下やベタツキ性を生じるので好ましくない。

【0031】前記オレフィン系樹脂の割合は、任意の割合で良いが、通常、オレフィン系樹脂が99重量%未満が好ましい。これはオレフィン系樹脂が99重量%以上であると、界面活性剤との相互作用が弱くなるからである。

【0032】さらに、防曇性樹脂組成物中の共重合体(III)の構成成分である(メタ)アクリル酸ないし(メタ)アクリル酸アルキルエステルの総量は、防曇性樹脂組成物100重量%に対して通常0.2～9.5重量%であることが望ましい。ここで(メタ)アクリル酸ないし(メタ)アクリル酸アルキルエステルの総量が0.2重量%未満では、界面活性剤との相互作用が弱くなるので好ましくなく、また、含量が9.5重量%を越えると界面活性剤との相互作用が強くなり、初期防曇性能及び持続性の面で悪影響がでる傾向がある。

【0033】このような界面活性剤の他に、本発明の防曇性樹脂組成物の成形にあたり、必要に応じて例えば紫外線吸収剤、滑剤、可塑剤(DOP、DOA、ジイソノニルアジペート、TCP等)、酸化防止剤、防カビ剤、着色剤等、合成樹脂をフィルム化する上で一般に用いられている添加剤を配合することができる。更に本発明の要旨を逸脱しない範囲において、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、木粉等の有機充填剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤等の添加剤およびエラストマー等を添加しても差し支えない。

【0034】本発明の防曇性樹脂組成物の溶融・混合は温度150～300℃、好ましくは180～240℃で行われる。上記温度が150℃未満の場合、溶融が不完全であったり、また溶融粘度が高く、混合が不十分となり、成形物に相分離等が現れるため好ましくない。また300℃を超えると、混合される樹脂の分解もしくはゲル化が起こり好ましくない。

【0035】溶融・混合する方法としては、バンパリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の従来から知られている混練機により行うことができる。

【0036】防曇性樹脂組成物は、フィルム状に成形することにより防曇フィルム、特に農業用防曇フィルムとなる。フィルム化する方法としては、それ自体公知の方法、例えば溶融押出し成形法（インフレーション法、Tダイ法）、カレンダーロール法等が挙げられる。かかるフィルムは単層でもよいが、防塵性や柔軟性及び強度などの点から合成樹脂フィルムと積層フィルムとしてもよい。本発明に関わるフィルムは透明でも梨地でも、半梨地でもよく、その用途は農業用ハウス、トンネル等の被覆用に使用できるほか、マルチング用、袋掛用等にも使用できる。

【0037】

【実施例】以下に、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。また、表中の略号は次の通りである。

セグメント(I)：オレフィン系樹脂セグメント(I)

セグメント(II)：ビニル系（共）重合体セグメント(II)

EVA：酢酸ビニル7%含有するエチレン-酢酸ビニル共重合体（商品名：NUC3270、日本ユニカー（株）社製）

LDPE：低密度ポリエチレン（商品名：DFD-011、日本ユニカー（株）製）

MMA：メチルメタクリレート

BMA：ブチルメタクリレート

t-BMA：t-ブチルメタクリレート

BA：ブチラクリレート

PEGMA：ポリエチレングリコールメタクリレート（商品名：ブレンマーPE-90、日本油脂（株）製）

MPEGMA：メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（商品名：ブレンマーPME-200、日本油脂（株）製）

【0038】界面活性剤A：ソルビタン脂肪酸エステル（商品名：SP-60R、日本油脂（株）製）

界面活性剤B：ポリグリセリン脂肪酸エステル（商品名：GS-106、日本油脂（株）製）

PMMA樹脂：ポリメタクリル酸メチル樹脂（商品名：デルベット80N、旭化成工業（株）製）

また、各フィルムについての評価試験は以下の通りである。

【0039】透明性試験

成形後の試料フィルム（1.00mm×3.0mm）を60℃に保った乾燥機中に吊り下げ、50時間経過後のフィルムの外観を観察し、次の評価基準で透明性を評価した。

○：フィルムの表面に濁りがない。

△：フィルムの表面に僅かな濁りがある。

×：フィルムの表面に濁りがある。

【0040】防曇性試験

成形後の試料フィルムを80℃の温水500mlを入れ 50

た1リットルのビーカー（120mmφ×150mmH）の口に張り、同液温でフィルムを張った直後及び1日後のフィルムの表面を観察し防曇性を判定した。その後、屋外に所定の時間放置して、防曇性の経時変化を観察し、次の評価基準で評価した。

○：フィルム表面が均一に濡れ、透明性が良い。

○：一部に大きな水滴があり、ほぼ透明である。

△：小さな水滴が目立つ、半透明である。

×：全面に微細な水滴、不透明である。

【0041】回復性

成形後のフィルムを水道水で十分に水洗し、その後フィルム表面の水分をろ紙で除去したフィルムを試料フィルムとし、防曇性試験と同様な試験を行い防曇性の回復性を評価した。

【0042】ベタツキ性

成形後のフィルム（200mm×200mm）を2枚重ね、フィルム表面に均一に荷重（重り：3Kg）をかけたまま、50℃の乾燥機に30日間放置し、放置後のフィルムを引き剥がすのに必要な力を測定し、それからベタツキ性を次の評価基準で評価した。

○：フィルムが剥がれやすい。

△：フィルムが剥がれにくい部分がある。

×：フィルムが全体に剥がれにくい。

【0043】参考例1（共重合体（III-1）の製造）

内容積5リットルのステンレス製オートクレーブに、純水2500gを入れ、さらに懸濁剤としてポリビニルアルコール2.5gを溶解させた。この中に酢酸ビニル含量7%のEVA 700gを入れ、攪拌して分散させた。別にラジカル重合開始剤としてベンゾイルペルオキシド（商品名：ナイパーB、日本油脂（株）製）1.5g、ラジカル共重合性有機過酸化物としてt-ブチルペルオキシメタクリロイロキシエチルカーボネート9g、メタクリル酸メチル200gとメタクリル酸ポリエチレングリコールエステル100gをよく攪拌し、この溶液を前記オートクレーブ中に投入攪拌した。次いで、オートクレーブを60～65℃に昇温し、1時間攪拌することによって、ラジカル重合開始剤およびラジカル共重合性有機過酸化物、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸ポリエチレングリコールエステルをEVA中に含浸させた。

更に、オートクレーブの温度を80～85℃に上げ、その温度で2時間維持して重合を完結させ、水洗および乾燥してグラフト化前駆体を得た。このグラフト化前駆体中のメタクリル酸メチル-メタクリル酸ポリエチレングリコールエステルの共重合体を酢酸エチルで抽出し、GPCにより数平均重合度を測定したところ、500であった。

【0044】前記グラフト化前駆体を一軸押出機で180℃にて混練することにより、反応させ、表1に示す共重合体（III-1）を得た。これを走査型電子顕微鏡「JEOL JSMT300」（日本電子（株）製）に

より観察したところ、粒径0.3~0.4μmの真球状樹脂が均一に分散した多層構造体であった。また、熱分解GCで組成を調べたところ、EVA71%、メタクリル酸メチル20%、メタクリル酸ポリエチレングリコール*。

*ルエステル9%であった。

【0045】

【表1】

表1

	組成(重量%)				粒子径 (μm)	数平均 重合度
参考例1 (III-1)	セグメント(I)		セグメント(II)		0.3~0.4	500
	EVA	MMA	PEGMA			
	仕込み	70	20	10		
参考例2 (III-2)	セグメント(I)		セグメント(II)		0.2~0.3	550
	EVA	MMA	PEGMA			
	仕込み	5	95	0		
参考例3 (III-3)	セグメント(I)		セグメント(II)		0.2~0.3	500
	EVA	t-BMA	PEGMA			
	仕込み	95	3	2		
参考例4 (III-4)	セグメント(I)		セグメント(II)		0.3~0.4	500
	EVA	MMA	MPEGMA			
	仕込み	80	15	5		
参考例5 (III-5)	セグメント(I)		セグメント(II)		0.3~0.4	500
	LDPE	BMA	MPEGMA			
	仕込み	20	60	20		
参考例6 (III-6)	セグメント(I)		セグメント(II)		0.2~0.3	550
	LDPE	MMA	BA			
	仕込み	50	30	20		
	分析結果	50	30	20		

【0046】参考例2~6(共重合体(III-2~6)の製造)

オレフィン系樹脂セグメント(I)又はビニル系(共)重合体セグメント(II)に形成される単量体の種類や量を変えること以外は参考例1と同様の操作で、表1に示す共重合体(III-2~6)を得た。

【0047】実施例1~9

EVA、LDPE、参考例1~6で合成された共重合体(III-1~6)、参考例1で合成されたグラフト化前

駆体又は界面活性剤からなる成分を表2に示した組成割合(重量部)で混合し、二軸押出機で180℃にて混練することにより防疊性樹脂組成物を得た。これからTダイを用いて厚さ約0.7mmの単層フィルム又は積層フィルムに成形した。さらに評価試験を行った結果を表3に示した。

【0048】

【表2】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
成分									
EVA	0	0	0	0	0	0	45.0	0	50.0
LDPE	0	0	0	0	0	0	44.0	99.7	0
共重合体	III-1 0	100.0 100.0	0	0	0	0	1.0 0	0.3 0	0
III-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
III-3	0	0	100.0	0	0	0	0	0	0
III-4	0	0	0	100.0	0	0	0	0	0
III-5	0	0	0	0	100.0	0	0	0	0
III-6	0	0	0	0	0	100.0	0	0	0
グラフト化前駆体									
界面活性剤A	0	0	0	0	0	0	45.0	0	50.0
界面活性剤B	1.0	0	1.0	0	1.0	0	0	1.0	0.5
	0	1.0	0	1.0	0	1.0	1.0	0	0.5

【0049】

* * 【表3】

表3

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
成分									
直後	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
防歟性	1 5 15 30 60 90	◎ ◎ ◎ ○ ○ ○	△ △ △ ○ △ △	◎ ○ ○ ○ ○ ○	◎ ○ ○ ○ ○ ○	◎ ○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ △ △ △	○ △ △ △ △ △	○ ○ ○ ○ ○ △
回復性	◎	△	○	◎	○	○	△	△	○
透明性	○	○	○	○	△	○	○	△	△
接着性	○	○	○	○	△	○	○	△	△

【0050】比較例1～5

EVA、LDPE、PMMA樹脂又は界面活性剤からなる成分を表4に示す組成割合（重量部）で混合し、二軸押出機で180℃にて混練することにより防歟性樹脂組成物を得た。これを用いて実施例1と同様にフィルムに

成形し、実施例1と同様の評価試験を行った。その結果を表5に示した。

【0051】比較例6～7

参考例1のビニル系共重合体のメタクリル酸メチルとメタクリル酸ポリエチレングリコールエステルの代わりに

スチレンを用いる以外は、参考例1と同様にして共重合体を得た。これを熱分解GCで組成を調べたところ、EVA 72%、スチレン28%であった。次に、前記共重合体、EVA又は界面活性剤からなる成分を表4に示す組成割合(重量部)で混合し、比較例1~5と同様に防曇性樹脂組成物を得た。この組成物を用いて実施例1と*

表4

比較 例 △ 成分	1	2	3	4	5	6	7
EVA	100.0	0	99.0	0	70.0	0	50.0
LDPE	0	100.0	0	4.0	0	0	0
PMMA樹脂	0	0	1.0	96.0	90.0	0	0
共重合体	0	0	0	0	0	100.0	50.0
界面活性 剤A	1.0	0	1.0	0	1.0	0	1.0
界面活性 剤B	0	1.0	0	1.0	0	1.0	0

【0053】

※※【表5】

表5

比較 例 △ 成分	1	2	3	4	5	6	7
直後	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
防 曇 性 日	1 5 15 30 60 90	○ × × × × ×	○ ○ ○ △ △ △	× × × × × ×	◎ ◎ ◎ ◎ ○ ○	○ △ × × × ×	○ △ × × × ×
回復性	×	×	○	×	○	×	×
透明性	×	×	×	○	×	×	×
ペタツキ性	×	×	×	○	×	×	×

【0054】これらの結果より、共重合体(III)と界面活性剤からなる本発明の防曇性樹脂組成物、又は1種以上のオレフィン系樹脂、共重合体(III)と界面活性剤からなる本発明の防曇性樹脂組成物ないしこれらの成形物は、比較例のものと比べ、特に防曇持続性に優れ、透明性の良好であり、かつペタツキの生じないことがわ

かった。

【0055】

【発明の効果】本発明の防曇性樹脂組成物は、第1に、特定のビニル系(共)重合体セグメント(II)と界面活性剤の間における相互作用により界面活性剤がマトリックス中に均一に分散し、かつ表面へのその移行速度が著

しく遅延されている（スローリリース）。そのため初期防曇性及び防曇持続性、ペタツキ性等が改善されている。第2に、オレフィン系樹脂と共重合体（III）を構成するオレフィン系樹脂セグメント（I）との間の相互作用により、オレフィン系樹脂中に共重合体（III）は微細な粒径で均一分散している。そのため良好な透明性*

*を保持している。第3に、本発明の防曇性樹脂組成物ないしそれらを成形した防曇フィルムは、優れた初期防曇性能と防曇持続性及び良好な透明性を有し、フィルム状に成形したときのペタツキがないことから作業性に優れている。そのため所定形状に成形されて農業用防曇フィルムなどに広く利用される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
C 08 L 23/00
// C 08 F 255/00

識別記号

F I
C 08 L 23/00
C 08 F 255/00

テ-マコ-ド（参考）

F ターム（参考） 2B024 DB01 EB01
2B029 EB02 EC02 EC09 EC20
4F071 AA14 AA15 AA28 AA29 AA32
AA33 AA36 AA42 AA75 AA77
AC10 AE10 AH01 AH04 BB04
BB06 BB09 BC01
4J002 BB03X BB06X BB07X BB08X
BB12X BB15X BN05W BN06W
BN07W CH05Y EH046 EH156
FD31Y FD316 GA01
4J026 HA02 HA03 HA10 HA11 HB05
HB06 HB11 HB12 HB19 HE01